

ULTRAVIOLET CURING HEAT RAY CUT-OFF RESIN COMPOSITION AND FILM COATED WITH THE SAME

Patent number: JP9108621
Publication date: 1997-04-28
Inventor: KANEKO KATSUICHI; IZUMI KAORU
Applicant: NIPPON KAYAKU KK
Classification:
- **International:** B05D7/02; B01J19/12; B05D3/02; B05D7/24;
C01G15/00; C01G19/02; C08F2/44; C08F2/48;
E06B5/00
- **European:**
Application number: JP19950293295 19951017
Priority number(s): JP19950293295 19951017

Report a data error here

Abstract of JP9108621

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily form a coating film excellent in scuff resistance by preparing a heat ray cut-off resin composition from a specific fine particle of an inorganic metal having heat ray absorptivity and an actinic radiation polymerizable polyfunctional (metha)acrylate and curing with the irradiation of ultraviolet ray. **SOLUTION:** A heat ray cut-off resin composition consisting of the fine particle of inorganic metal having heat ray absorptivity and $\leq 0.5 \mu\text{m}$ in primary particle diameter and an actinic radiation polymerizable (metha)acrylate as the binder is used as a heat ray cut-off material exhibiting absorption in near infrared-far infrared region, small in coloring and excellent in durability. As the fine particle of the heat ray cut-off inorganic metal, a metal oxide based super fine particle powder such as tin oxide, ATO(antimony doped tin oxide) is cited and as the component of the binder, a polymer such as an acrylic resin is exemplified. Further, a dispersing agent such as a carboxylic acid is used for dispersing the fine particle of the heat ray cut-off inorganic metal in the binder.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-108621

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 7/02			B 0 5 D 7/02	
B 0 1 J 19/12			B 0 1 J 19/12	G
B 0 5 D 3/02			B 0 5 D 3/02	E
7/24	3 0 2		7/24	3 0 2 P
	3 0 3			3 0 3 C

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-293295

(22) 出願日 平成7年(1995)10月17日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 金子 勝一

埼玉県大宮市指扇領別所366-90

(72) 発明者 和泉 薫

埼玉県与野市上落合1090

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型熱線遮断性樹脂組成物及びそれをコーティングしたフィルム

(57) 【要約】

【目的】紫外線で硬化し、可視光領域の吸収が少なく、熱線遮断性のある、耐擦傷性に優れた樹脂組成物及びその樹脂組成物をコーティングしたフィルムを作ること。

【構成】熱線吸収能を有する酸化錫、ATO（アンチモンドープ酸化錫）、ITO（錫ドープ酸化インジウム）の金属酸化物系の超微粉末を二個以上の（メタ）アクリロイル基を持つ活性エネルギー線重合性多官能（メタ）アクリレート中に分散剤を使用して分散せしめた塗膜硬度、および耐擦傷性に優れた紫外線硬化型熱線遮断性樹脂組成物及びその樹脂組成物でコーティングされたフィルム。

(2)

特開平9-108621

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱線吸収能を有する一次粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の無機金属の微粒子と(メタ)アクリロイル基を持つ活性エネルギー線重合性多官能(メタ)アクリレートとからなる紫外線で硬化可能な耐擦傷性を有する熱線遮断性樹脂組成物及びそれをコーティングしたフィルム。

【請求項2】熱線遮断性無機金属の微粒子が酸化錫、ATO(アンチモンドープ酸化錫)、ITO(錫ドープ酸化インジウム)の金属酸化物系の超微粉末である請求項1の樹脂組成物及びそれをコーティングしたフィルム。

【請求項3】そのバインダーの成分としてアクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ブチラル樹脂等のポリマーを含有する請求項1の樹脂組成物及びそれをコーティングしたフィルム。

【請求項4】熱線遮断性無機金属の微粒子をバインダーに分散させる為に、カルボン酸、あるいはポリカルボン酸系の分散剤を使用した請求項1の樹脂組成物及びそれをコーティングしたフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱線吸収能を有する一次粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の無機金属の微粒子と(メタ)アクリロイル基を持つ活性エネルギー線重合性(メタ)アクリレートとからなる紫外線で硬化可能な熱線遮断性樹脂組成物及びそれをコーティングした耐擦傷性を有するフィルムに関する。

【0002】熱線遮断性材料は、近年特に研究開発が盛んに行われている材料であり、近赤外領域の波長を有する半導体レーザー光等を光源とする感光材料、光ディスク用記録材料などの情報記録材料、赤外線カットフィルターあるいは熱線遮断フィルムとして建物の窓、車両の窓等に利用することが出来る。

【0003】

【従来の技術】従来、近赤外線吸収性の光線透過性材料としては、クロム、コバルト錯塩チオールニッケル錯体、アントラキノン誘導体等が知られている。その他、ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面にアルミニウム、銅などの金属を蒸着した熱線反射フィルムが知られている。かかる熱線反射フィルムは可視光をよく透過するが近赤外線-赤外線の熱線を反射するので、ガラス窓などの開口部に適用すると透明性を維持しつつ、太陽光の熱線あるいは室内からの輻射熱を反射して日照調整や断熱の効果をもつ。このような特性をいかして透明断熱フィルムは、建物の窓、冷凍・冷蔵ショーケース、防熱面、車両用窓、等に利用され、住居環境の向上や省エネルギー等に役だつ。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の熱線遮断材料は、有機系のものは耐久性が悪く環境条件の変化や時間の経過とともに初期の性能が劣化していく

と言う欠点があった。一方錯体系のものは耐久性はあるが近赤外領域のみならず可視部にも吸収があり化合物そのものが強く着色しているものが多く用途が限られてしまうと言う欠点があった。

【0005】また、従来技術の熱線反射フィルムは、熱線のみならず可視光線まで金属蒸着層で反射するので窓ガラス等に張り付けると採光性が損なわれ室内が暗くなるという致命的な欠点があった。更に、このような蒸着層を形成させるには、その装置がおおがかりとなり、従ってコスト高となるため製品としての汎用性に乏しいものであった。

【0006】さらに、熱線吸収剤の皮膜を形成するためにこの熱線吸収剤を樹脂の中に均一に分散する。この樹脂バインダーとして、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノ樹脂ビニル系樹脂等の熱可塑性樹脂が一般に使用される。しかしながらバインダーとして使用されるこれらの樹脂は、皮膜の硬度が弱く傷につきやすく、耐擦傷性が劣っている。これら熱線反射フィルムは、実用上耐擦傷性を向上させるために熱線反射フィルムの外側面にハードコート処理をすることが望まれる。しかしながら、熱線吸収材料をコーティングした後、再度外面をハードコーティングをすることはコスト高になり、汎用性に乏しくなる。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、近赤-遠赤外領域に吸収がみられ着色が少なくかつ耐久性に優れた熱線遮断材料について鋭意検討を重ねた結果、一次粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下の酸化錫、ATO(アンチモンドープ酸化錫)、ITO(錫ドープ酸化インジウム)の金属酸化物系の超微粒子粉末を紫外線硬化性の樹脂中に分散せしめたることによって容易に紫外線を照射することによって硬化し、耐擦傷に優れた塗膜を、しかも一回のコーティングで得られる紫外線硬化型の熱線遮断性の樹脂組成物が得られることを見いだし本発明を完成した。

【0008】本発明は、熱線吸収能を有する一次粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の無機金属の微粒子とそのバインダーとして(メタ)アクリロイル基を持つ活性エネルギー線重合性(メタ)アクリレートとからなる紫外線で硬化し、耐擦傷性を有する熱線遮断性樹脂組成物及びそれをコーティングしたフィルムに関する。

【0009】熱線吸収のある金属としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫、硫化亜鉛等があるが、酸化錫、ATO(アンチモンドープ酸化錫)、ITO(錫ドープ酸化インジウム)の金属酸化物が有効である。また可視光領域において吸収が少なく、かつ透明な金属酸化物含有の皮膜を形成するためには、その一次粒子が $0.5\mu\text{m}$ 以下好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子の粉末にする必要がある。本特許の樹脂組成物中

(3)

特開平9-108621

の熱線遮断性の無機金属の微粒子の含有量は要求される熱線遮断能に応じて任意に選ぶことができるが、樹脂中でこの粒子が凝集することなく安定に保たねばならない。ATOは例えば特開平58-117228号公報や特開平6-262717号公報に記載された方法によって製造することができ、ITOは例えば特開昭63-11519号公報に記載された方法によって製造することができる。

【0010】本発明に用いられる紫外線硬化型樹脂の(メタ)アクリロイル基を持つ重合性(メタ)アクリレートとしてはネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジエジオールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられるが、耐擦傷性に優れた塗膜を得るためには、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの多官能アクリレートが好ましい。紫外線硬化型樹脂の組成物の樹脂成分に対する割合は、50重量%以上98重量%以下がよく、より好ましくは80重量%以上98%以下が望ましい。

【0011】又、必要に応じて添加できるバインダーの成分として(メタ)アクリロイル基を持つ活性エネルギー線重合性多官能(メタ)アクリレートの他にフィルムとの密着性、あるいは無機金属の微粒子と紫外線硬化性樹脂との相用性をよくする目的で、アクリ樹脂、ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂等のポリマー添加することができる。例えばポリエステル樹脂としては、バイロン(東洋防(株)製のポリエステル樹脂)、ブチラール樹脂としては、積水化学製のエスレックを挙げることができる。とくにヒドロキシ基を有するポリマーは、金属酸化物の分散性が良好であると同時に、インキの密着性を向上させたり、皮膜の収縮を緩和したりするはたらきがある。このポリマーの組成物の樹脂成分に対する割合は、3重量%以上50重量%以下、更に好ましくは20重量%以下が好ましい。このポリマーは含有量が多すぎると得られる塗膜の耐擦傷性が低下し、とくに塗膜面を外側にする使用方法には適さない。

【0012】更にこの無機酸化物の超微粒子を紫外線硬化型樹脂にうまく分散させるためには、必要に応じて分散剤を添加することができる。その分散剤としては、種々の界面活性剤が用いられ例えば界面活性剤としては硫酸エステル系、カルボン系、ポリカルボン酸系等のアニオン系界面活性、高級脂肪酸族アミンの4級塩等のカチオン系界面活性剤、高級脂肪酸ポリエチレングリコールエステ

ル系等のノニオン界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、アマイドエステル結合を有する高分子活性剤等がある。そのなかでも特にカルボン酸系、ポリカルボン酸系の分散剤が好適であり、例えば、 $R-COOH$ 、 RSO_2NHCH_2COOH 、 $RSCH_2COOH$ 、 $RSOCH_2COOH$ 、 RCH_2COOH 、 $RCH(SO_3H)COOH$ などのスルホン酸-カルボン酸(R は例えば炭素数が10~20の飽和又は不飽和アルキル基を示す)などのカルボン酸系界面活性剤、くり返し単位が式 $-CH_2-CH(COOH)-$ 、 $CH_2CH(CH_2COOH)-CH(Ph)-CH_2-$ 、 $-CH(COOH)-CH(COOH)-C(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(CH_2COOH)-$ などのポリカルボン酸系界面活性剤が挙げられる。さらに具体的にはフローレン AF-405、G-685、G-820等(共栄社油脂(株)製)を挙げることができる。分散剤の添加料は、酸化錫あるいはATO、ITOに対し0.1重量%以上10重量%以下が好ましい。

【0013】本発明の樹脂組成物を硬化させ被膜(塗膜)を形成させるにあたっては光重合開始剤が使用され、その光重合開始剤は予め樹脂組成物の中に溶解する。光重合開始剤としては、特に制限はなく各種公知のものを使用することができ、その使用量は樹脂組成物に対し0.1~15重量%、好ましくは、0.5~12重量%が良く、少なすぎると硬化性が低下するので好ましくなく、多すぎると硬化被膜の強度が劣化する。光重合開始剤の具体例としては、イルガキュア-184、イルガキュア-651(チバガイギー社製)、ダロキュア-1173(メルク社製)、ベンゾフェノン、0-ベンゾイル安息香酸メチル、p-ジメチル安息香酸エステル、チオキサントン、アルキルチオキサントン、アミン類等が挙げられる。なお、硬化物(被膜)の膜厚は特に限定されず用途に応じ例えば0.1~10 μm の範囲で選べる。

【0014】更に、塗膜の表面のスリップ性を向上させる目的で、種々のスリップ剤を添加することができる。また組成物を塗工するときに発生する泡を制御する目的で消泡剤を添加することができる。本発明に於ける紫外線硬化性熱線遮断性樹脂組成物の製造方法及びこれをフィルムにコーティングする方法としては、例えば次の方法があげられる。予め湿式微粒子化法等によって有機溶媒中に0.5 μm 好ましくは0.1 μm 以下に微分散された酸化錫、ATO、ITO等の無機金属の分散液に紫外線を照射することによって硬化可能な(メタ)アクリロイル基を持つ重合性(メタ)アクリレートから選ばれた未硬化のモノマーを単独もしくは2種以上添加し、続いて光重合開始剤を溶解させて紫外線硬化型熱線遮断性樹脂組成物を得る。この時必要に応じて所定量の分散剤やポリマー、有機溶剤を添加することができる。この組成物をフィルムにコーティングする方法として

(4)

特開平9-108621

は、例えば浸漬法、グラビアコート法、オフセットコート法、ロールコート法、バーコート法、噴霧法等の常法によって行われ、コートした後に熱風で溶媒を揮発させ、続いて高圧水銀ランプ、カーボンアーク灯、キセノンランプ等を用いて紫外線を照射することによって、フィルム上にコーティングされた組成物を瞬時に硬化させる。なお上記方法で使用する溶媒としては例えばトルエン、酢酸エチルなどの一般の有機溶媒があげられ、またコーティングフィルムとしてはポリエステル、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリアセタール、ポリカーボネート等があげられる。

【0015】

【実施例】

〔組成物の調整方法〕次に、実施例を掲げて本発明樹脂組成物の調整方法について詳細を述べるが、例文中の添加割合はすべて重量%で示す。

実施例1

攪はん器を備えた容器にトルエンに分散された0.1 μ m以下のATO（アンチモンドープ酸化錫）の固形分50%の微粒子を30部取り、これに分散剤フローレンAF-405（共栄社油脂製のポリカルボン酸系分散剤）の3%トルエン溶液6部をよく攪はんしながら添加する。さらに攪はんしながらトルエンを20部加える。これに良く攪はんしながらポリエステル樹脂バイロン24SS（東亜合成製）7部を少しずつ添加する。ひきづいて紫外線硬化性樹脂ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート（KAYARAD DPHA 日本化薬製）20部をよく攪はんしながら少しずつ添加する。最後に光開始剤イルガキュア-184を1.4部とスリップ剤SH-29PA（サンオアコ製）0.1部、トルエン10部を加えて、光開始剤が完全に溶解するまで攪はんして紫外線硬化型の熱線遮断製樹脂組成物（1）を得る。この組成物の固形分は41%、粘度11.7CPS.で分散安定であった。

【0016】実施例2

分散剤としてフローレンG-820の3%溶液を6部使用する以外は、実施例1と同様にして固形分41%、粘度13.4CPS.の樹脂組成物（2）を得た。

【0017】実施例3

ポリエステル樹脂としてバイロン24SSを10部使用する以外は実施例1と同様にして固形分41%、粘度11.5CPS.の樹脂組成物（3）を得た。

【0018】実施例4

ポリエステル樹脂としてバイロン20SSを7部使用する以外は実施例1と同様にして樹脂組成物（4）を得た。

【0019】実施例5

分散剤剤フローレンG-405の3%トルエン溶液を12部使用する以外は実施例1と同様にして樹脂組成物（5）を得た。

【0020】実施例6

無機金属の微粒子としてトルエンに分散されたITO（錫ドープ酸化インジウム）の50%溶液を使用する以外は実施例1と同様にして樹脂組成物（6）を得た。

【0021】実施例7

無機金属の微粒子としてトルエンに分散された酸化錫の50%溶液を使用する以外は実施例1と同様にして樹脂組成物（7）を得た。

【0022】比較例1

トルエンに分散されたATOの50%溶液100部に分散剤としてフローレンG-820の3%溶液を6部加えてよく攪拌する。その中にバインダーとしてポリエステル系樹脂バイロン20SSを100部加えた後よく攪拌して固形分38.9%の樹脂組成物（7）を得る。

【0023】比較例2

トルエンに分散されたATOの50%溶液100部に分散剤としてフローレンG-820の3%溶液を6部加えてよく攪拌する。その中にバインダーとしてアクリル系樹脂P-5109（日本化薬製）を50部加えた後よく攪拌して固形分40.4%の樹脂組成物（8）を得る。

【0024】比較例3

トルエンに分散されたITOの50%溶液を使用する以外は比較例1と同様にして樹脂組成物（9）を得た。

【0025】比較例4

トルエンに分散された酸化錫の50%の溶液を使用する以外は比較例2と同様にして樹脂組成物（10）を得た。

【0026】〔コーティングフィルムの作成〕

（1）膜厚50ミクロンのポリエステルフィルムに実施例1-10で得られた樹脂組成物を、コーティングバーでコーティングし溶剤を熱風で乾燥した後、樹脂組成物（1）から樹脂組成物（6）については80Wの高圧水銀ランプをコンベアースピード20m/分のスピードで照射し、硬化させて、目的のコーティングフィルムを得た。樹脂組成物（7）から（10）については熱風乾燥して被膜化させたものをコーティングフィルムのサンプルとした。得られたフィルムの擦傷性、透明性、近赤外の分光特性を表1に示す。

（2）膜厚50ミクロンのポリエステルフィルムに実施例3の組成物（3）を膜厚2.7 μ m、3.5 μ m、4.6 μ mにコーティングしたフィルム（a）、（b）、（c）の分光特性を図1に示す。

【0027】

【表1】

(5)

特開平9-108621

表1

		PETフィルムに コーティングした時の塗膜物性		
	組成物の 分散安定性	透明性	擦傷性	鉛筆硬度
組成物(1)	良好	透明	◎	2H
(2)	良好	透明	◎	2H
(3)	良好	透明	◎	2H
(4)	良好	透明	◎	2H
(5)	良好	透明	◎	2H
(6)	良好	透明	◎	2H
(7)	良好	透明	××	B以下
(8)	良好	透明	××	B以下
(9)	良好	透明	××	B以下
(11)	良好	透明	××	B以下

◎ : 非常に良好

×× : 非常に

【0028】

【発明の効果】本発明の紫外線硬化型の熱線遮断性樹脂組成物の塗膜は、可視光領域の透過性が高く透明で耐擦傷性に優れた熱線遮断能のある塗膜を紫外線を照射することによって容易に形成するので、熱線遮断フィルムと

して建物の窓、車両の窓等への応用に最適である。

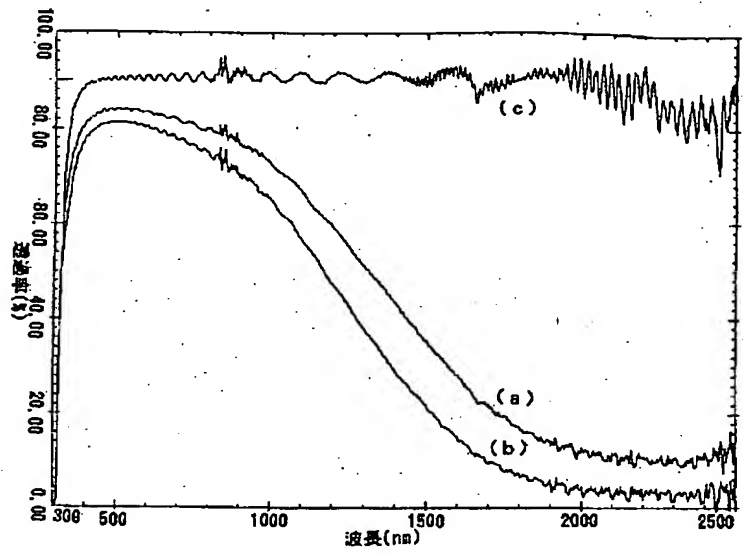
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の組成物(1)のフィルム(a)、(b)および未コートポリエステルフィルム(c)の分光特性図

(6)

特開平9-108621

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶		識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
C 0 1 G	15/00	MC Q	MD J	C 0 1 G	15/00	B
	19/02				19/02	Z
C 0 8 F	2/44			C 0 8 F	2/44	MC Q
	2/48				2/48	MD J
E 0 6 B	5/00			E 0 6 B	5/00	B